

10/012474

25 FEB 2002

P22020.P03

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : H. FUJIMATSU et al.

Appl No. : Not Yet Assigned

PCT Branch

I.A. Filed : June 27, 2001

PCT/JP01/05536

For : BATTERY ELECTRODE PLATE, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME,
AND NONAQUEOUS-ELECTROLYTE RECHARGEABLE BATTERY USING THE
SAME

CLAIM OF PRIORITY

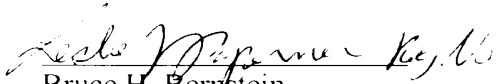
Commissioner of Patents and Trademarks

Washington, D.C. 20231

Sir:

Applicant hereby claims the right of priority granted pursuant to 35 U.S.C. 119 based upon Japanese Application Nos. 2000-198170, filed June 30, 2000 and 2001-141514, filed May 11, 2001. The International Bureau already should have sent certified copies of the Japanese applications to the United States designated office. If the certified copies have not arrived, please contact the undersigned.

Respectfully submitted,
H. FUJIMATSU et al.


Bruce H. Bernstein
Reg. No. 29,027 33329

February 22, 2002
GREENBLUM & BERNSTEIN, P.L.C.
1941 Roland Clarke Place
Reston, VA 20191
(703) 716-1191

特許協力条約に基づく国際出願願書

24939-P02112

原本（出願用） - 印刷日時 2001年06月25日（25.06.2001）月曜日 17時30分38秒

0	受理官庁記入欄	
0-1	国際出願番号.	
0-2	国際出願日	
0-3	(受付印)	
0-4	様式-PCT/RO/101 この特許協力条約に基づく国際出願願書は、 0-4-1 右記によって作成された。	PCT-EASY Version 2.91 (updated 01.01.2001)
0-5	申立て 出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。	
0-6	出願人によって指定された受理官庁	日本国特許庁 (RO/JP)
0-7	出願人又は代理人の書類記号	24939-P02112
I	発明の名称	電池用電極板とその製造方法及びこれらを用いた非水電解液二次電池
II	出願人	
II-1	この欄に記載した者は	出願人である (applicant only)
II-2	右の指定国についての出願人である。	米国を除くすべての指定国 (all designated States except US)
II-4ja	名称	松下電器産業株式会社
II-4en	Name	MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.
II-5ja	あて名:	571-8501 日本国 大阪府 門真市 大字門真 1 0 0 6 番地
II-5en	Address:	1006, Oaza Kadoma Kadoma-shi, Osaka 571-8501 Japan
II-6	国籍 (国名)	日本国 JP
II-7	住所 (国名)	日本国 JP
II-8	電話番号	06-6908-1121
II-9	ファクシミリ番号	06-6909-1643
III-1	その他の出願人又は発明者	
III-1-1	この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-1-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-1-4ja	氏名(姓名)	藤松 仁
III-1-4en	Name (LAST, First)	FUJIMATSU, Hitoshi
III-1-5ja	あて名:	386-1102 日本国 長野県 上田市 上田原 1088-7
III-1-5en	Address:	1088-7 Uedahara Ueda-shi, Nagano 386-1102 Japan
III-1-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-1-7	住所 (国名)	日本国 JP

特許協力条約に基づく国際出願願書

24939-P02112

原本（出願用） - 印刷日時 2001年06月25日（25.06.2001）月曜日 17時30分38秒

III-2	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)
III-2-1	この欄に記載した者は	
III-2-2	右の指定国についての出願人である。	
III-2-4ja	氏名(姓名)	
III-2-4en	Name (LAST, First)	
III-2-5ja	あて名:	
III-2-5en	Address:	
III-2-6	国籍 (国名)	飯島 孝志 IIJIMA, Takashi 396-0011 日本国 長野県 伊那市 大字伊那部5702-2 5702-2 Oaza Inabe Ina-shi, Nagano 396-0011 Japan
III-2-7	住所 (国名)	日本国 JP 日本国 JP
III-3	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)
III-3-1	この欄に記載した者は	
III-3-2	右の指定国についての出願人である。	
III-3-4ja	氏名(姓名)	
III-3-4en	Name (LAST, First)	
III-3-5ja	あて名:	
III-3-5en	Address:	
III-3-6	国籍 (国名)	白根 隆行 SHIRANE, Takayuki 570-0032 日本国 大阪府 守口市 菊水通4-15-7 4-15-7 Kikusui-dori Moriguchi-shi, Osaka 570-0032 Japan
III-3-7	住所 (国名)	日本国 JP 日本国 JP
III-4	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)
III-4-1	この欄に記載した者は	
III-4-2	右の指定国についての出願人である。	
III-4-4ja	氏名(姓名)	
III-4-4en	Name (LAST, First)	
III-4-5ja	あて名:	
III-4-5en	Address:	
III-4-6	国籍 (国名)	芳澤 浩司 YOSHIKAWA, Hiroshi 573-0151 日本国 大阪府 枚方市 藤阪北町22-5-506 22-5-506 Fujisaka Kita-machi Hirakata-shi, Osaka 573-0151 Japan
III-4-7	住所 (国名)	日本国 JP 日本国 JP

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本（出願用） - 印刷日時 2001年06月25日（25.06.2001）月曜日 17時30分38秒


24939-P02112

III-5	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)
III-5-1	この欄に記載した者は	
III-5-2	右の指定国についての出願人である。	
III-5-4ja	氏名(姓名)	
III-5-4en	Name (LAST, First)	
III-5-5ja	あて名:	
III-5-5en	Address:	
III-5-6	国籍 (国名)	越名 秀 KOSHINA, Hizuru 572-0019 日本国 大阪府 寝屋川市 三井南町30-2-214 30-2-214 Mitsui Minami-machi Neyagawa-shi, Osaka 572-0019 Japan
III-5-7	住所 (国名)	日本国 JP 日本国 JP
IV-1	代理人又は共通の代表者、通知のあて名 下記の者は国際機関において右記のごとく出願人のために行動する。	代理人 (agent)
IV-1-1ja	氏名(姓名)	石原 勝 ISHIHARA, Masaru 530-0047 日本国 大阪府 大阪市北区 西天満3丁目1番6号 辰野西天満ビル5階 5th Floor, Tatsuno Nishi-tenma Bldg. 1-6, Nishi-tenma 3-chome, Kita-ku Osaka-shi, Osaka 530-0047 Japan
IV-1-1en	Name (LAST, First)	
IV-1-2ja	あて名:	
IV-1-2en	Address:	
IV-1-3	電話番号	
IV-1-4	ファクシミリ番号	06-6367-6620 06-6367-6625
V	国の指定	
V-1	広域特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には括弧内に記載する。)	EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締約国である他の国
V-2	国内特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には括弧内に記載する。)	CN KR US
V-5	指定の確認の宣言 出願人は、上記の指定に加えて、規則4.9(b)の規定に基づき、特許協力条約のもとで認められる他の全ての国の指定を行う。ただし、V-6欄に示した国の指定を除く。出願人は、これらの追加される指定が確認を条件としていること、並びに優先日から15月が経過する前にその確認がなされない指定は、この期間の経過時に、出願人によって取り下げられたものとみなされることを宣言する。	
V-6	指定の確認から除かれる国	なし (NONE)

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用) - 印刷日時 2001年06月25日 (25.06.2001) 月曜日 17時30分38秒

24939-P02112

VI-1	先の国内出願に基づく優先権主張		
VI-1-1	先の出願日	2000年06月30日 (30.06.2000)	
VI-1-2	先の出願番号	特願2000-198170	
VI-1-3	国名	日本国 JP	
VI-2	先の国内出願に基づく優先権主張		
VI-2-1	先の出願日	2001年05月11日 (11.05.2001)	
VI-2-2	先の出願番号	特願2001-141514	
VI-2-3	国名	日本国 JP	
VI-3	優先権証明書送付の請求 上記の先の出願のうち、右記の番号のものについては、出願書類の認証謄本を作成し国際事務局へ送付することを、受理官庁に対して請求している。	VI-1, VI-2	
VII-1	特定された国際調査機関(ISA)	日本国特許庁 (ISA/JP)	
VIII-1	照合欄	用紙の枚数	添付された電子データ
VIII-1-1	願書	5	-
VIII-2	明細書	12	-
VIII-3	請求の範囲	3	-
VIII-4	要約	1	2112abst.txt
VIII-5	図面	3	-
VIII-7	合計	24	
VIII-8	添付書類	添付	添付された電子データ
VIII-16	手数料計算用紙	✓	-
VIII-17	PCT-EASYディスク	-	フレキシブルディスク
VIII-17	その他	納付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書面	-
VIII-17	その他	国際事務局の口座への振込みを証明する書面	-
VIII-18	要約書とともに提示する図の番号	1A, 1B, 1C, 1D, 1E, 1F	
VIII-19	国際出願の使用言語名:	日本語 (Japanese)	
IX-1	提出者の記名押印		
IX-1-1	氏名(姓名)	石原 勝	

受理官庁記入欄

10-1	国際出願として提出された書類の実際の受理の日	
10-2	図面:	
10-2-1	受理された	
10-2-2	不足図面がある	
10-3	国際出願として提出された書類を補完する書類又は図面であってその後期間内に提出されたものの実際の受理の日(訂正日)	
10-4	特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補完の期間内の受理の日	
10-5	出願人により特定された国際調査機関	ISA/JP

特許協力条約に基づく国際出願願書

24939-P02112

原本（出願用） - 印刷日時 2001年06月25日（25.06.2001）月曜日 17時30分38秒

10-6	調査手数料未払いにつき、国際調査機関に調査用写しを送付していない	
------	----------------------------------	--

国際事務局記入欄

11-1	記録原本の受理の日	
------	-----------	--

明 細 書

電池用電極板とその製造方法及びこれらを用いた非水電解液二次電池

5 技術分野

本発明は、主として非水電解液二次電池における正、負の電極板を製造する方法に関するものである。

背景技術

10 近年、電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高まっている。その中でも、リチウムを活性物質とするリチウム二次電池に代表される非水電解液二次電池はとりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。しかし、この非水電解液二次電池の正極板、負極板、セパレータは、それぞれ独立に構成されており、一般的にセパレータの面積が最も広く、
15 負極板、正極板の順に狭くすることから、セパレータのみの面積部分が存在する。その結果としてセパレータの電池容量に関与しない部分が電池空間を大きく占めることとなり、電池の単位体積あたりの放電容量を低減させることになる。

20 さらにセパレータ、正極板及び負極板は、それぞれが独立に存在しているため、セパレータと正極板または負極板との間に隙間が生じる。そのため充放電中の電極板表面と電解液等の反応により発生したガスがその隙間に溜まり、電池特性を劣化させることもある。

25 電極板とセパレータを一体化させる方法として、熱溶着を用いたポリマー電池の工程が挙げられる（米国特許 5 4 6 0 9 0 4 号）。ここでは、セパレータと電極板をそれぞれ個別に作製し、熱溶着によって電極板とセパレータを一体化させている。さらに、セパレータを多孔性膜とするため、セパレータ成膜時に可塑

剤を含有させ、熱溶着後に可塑剤を抽出する工程を有する。そのため、工程が非常に複雑になり、生産性の低下やコスト増加で不利となる。

- また、電極板とセパレータを一体化させる別の方法として、電極板上に絶縁層を塗布する、特開平 10-50348 号公報、特開平 11-288741 号公報等が開示するものがある。特開平 10-50348 号公報では、電極板に加熱溶解したポリエチレンワックスを塗布し、その後サーマルヘッド等を用いて孔をあけている。すなわち、この方法では、塗布した樹脂層はいずれの場合にも均質膜になり、セパレータとして機能させるには何らかの方法で孔をあけて多孔膜とすることがあるからである。また、特開平 11-288741 号公報には、高分子材料を溶媒に溶融させ塗布を行う一般的な高分子フィルム生成法が記載されているが、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂に対し溶解性に富んだ溶媒がないことから、このような一般的な方法では絶縁層膜の作製は極めて困難である。そのため、当該公報においても高分子材料としてポリオレフィン系樹脂が挙げられていない。
- 15 本発明は上記従来の課題に鑑みてなされたもので、比較的安価ながら電池に対し安定な素材であるポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂をセパレータとして使用しながらも、正極板または負極板に前記ポリオレフィン系樹脂を塗布して、正極板または負極板と絶縁層を一体化し、電池内空間に占めるセパレータのみの体積をなくし、かつ正極板または負極板と絶縁層の界面接合を向上させることにより電池特性を向上させることができる電池用電極板の製造方法を提供することを目的としている。

発明の開示

- 上記目的を達成するために、本願第 1 発明に係る電池用電極板の製造方法は、正極板または負極板の絶縁層として用いるポリオレフィン系樹脂に溶媒を混合する工程と、前記ポリオレフィン系樹脂と溶媒との混合物を、前記ポリオレフィン系樹脂の一部あるいは全体が溶融する温度で加熱して、全体として粘度の高いゲ

ル化したゲル状溶液を作製する工程と、前記ゲル状溶液を正極板または負極板の表面に塗布して絶縁層を形成する工程と、前記絶縁層を形成した正極板または負極板を加熱する乾燥工程とを有していることを特徴としている。

5 この電池用電極板の製造方法では、セパレータに相当する絶縁層と正極板または負極板の面積を等しくできるため、従来はセパレータのみが占めていた部分を利用できるようになり、電池単位体積あたりの放電容量を向上させることができると共に、絶縁層と正極板または負極板が一体化しているため、従来のセパレータよりも界面の接合が改善され、電池特性を向上させることができる。

10 また、本願第2発明に係る電池用電極板の製造方法は、ポリオレフィン系樹脂を溶媒に混合する工程と、この混合物をポリオレフィン系樹脂の一部あるいは全体が溶融する温度に加熱して、全体として粘度の高いゲル状にしたゲル状溶液に作製する工程と、ポリオレフィン系樹脂単独状態からゲル状溶液に至る任意の段階においてポリオレフィン系樹脂にフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂を添加する工程と、前記ゲル状溶液を正極板又は負極板の表面に塗布する工程と、ゲル状溶液が塗布された正極板又は負極板を加熱してゲル状溶液を正極板又は負極板の絶縁層に形成する乾燥工程とを有することを特徴とする。

20 この第2発明に係る電極板の製造方法によれば、ポリオレフィン系樹脂を主体として形成される絶縁層の耐熱温度を向上させることができる。ポリオレフィン系樹脂は樹脂の中では溶融温度が低く、ユーザの誤った使用などにより電池がポリオレフィン系樹脂の溶融温度を越える高温環境下に曝されたときにポリオレフィン系樹脂は溶融して変形滴下する恐れがあるが、溶融温度の高いフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂が添加されていることにより樹脂の粒子間が互いに連結された状態が得られ、溶融していないフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂によりポリオレフィン系樹脂の変形滴下が防止される。

25

図面の簡単な説明

図 1A～図 1F は、本発明の第 1 の実施形態に係る電池用電極板の製造工程の各工程を模式的に示した図であり、

図 2 は、本発明の第 2 の実施形態に係る電池用電極板の製造方法の手順を示すフローチャートであり、

- 5 図 3 は、本発明の第 3 の実施形態に係る電池用電極板の製造方法の手順を示すフローチャートである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好ましい実施形態について図面を参照しながら説明する。

- 10 図 1A から図 1F は、本発明の電池用電極板の製造方法を具現化するための製造工程の各工程を模式的に図示したものである。先ず図 1A に示す工程では、絶縁層として用いるゲル状溶液 5 を作製するのに必要なポリオレフィン系樹脂 1 として、繊維状のポリエチレン粉末を被加熱容器 2 内に入れ、さらにトルエン、デカリン、テトラクロロエタン、キシレン、ジクロロベンゼンまたは N-メチルピロリドンのうちいずれかを溶媒 3 として被加熱容器 2 内に入れる。このとき、被加熱容器 2 内では、ポリオレフィン系樹脂 1 が溶媒 3 に対して溶解するのではなく混合されるだけである。またポリオレフィン系樹脂 1 として用いるポリエチレンは、撥水性および撥油性が低く、かつ耐薬品性にすぐれていることから溶媒 3 中でも不活性である。

- 20 次に図 1B に示すように、被加熱容器 2 は、ガラス封印された状態で加熱室 4 内に収納されて、内部のポリオレフィン系樹脂 1 および溶媒 3 が所定の温度になるまで加熱される。ここでポリオレフィン系樹脂 1 は溶媒 3 の存在によって融点が低下しており、上記所定の温度はポリオレフィン系樹脂 1 の融点以下であってポリオレフィン系樹脂 1 の一部又は全体が溶融する温度に設定される。この所定
- 25 の温度はポリオレフィン系樹脂 1 がポリエチレンである場合に、140℃が最も好ましい。これによりポリオレフィン系樹脂 1 としてのポリエチレンは、その一

部又は全体が溶媒 3 中に溶けだして、全体として粘度の高い溶液状にゲル化し、ゲル状溶液 5 を作製する。

続いて、ゲル状溶液 5 は、例えば図 1C に示すように、被加熱容器 2 を氷水 6 に浸漬する等の方法により、急激にほぼ 0℃の温度に低下するように冷却される。

- 5 このようにゲル状溶液 5 を急激に冷却した場合には、冷却時のポリエチレンゲル化状態を均一化して、同一品質を維持したゲル状溶液 5 を再現性良く得られるため、実用化に際して生産性が向上すると共に、後述する乾燥工程などにおける温度設定が容易となる。これに対し、ゲル状溶液 5 を徐々に冷却した場合には、その冷却過程における冷却時間や温度差などの温度履歴に伴って冷却後のゲル状溶
- 10 液 5 の品質にばらつきが生じる。

上記ゲル状溶液 5 は図 1D に示すように、一旦常温とされた後に、図 1E に示すように正極板または負極板 7 の両側表面上に加圧しながら所定の厚みに塗着され、絶縁層 8 を形成する。

- 続いて、絶縁層 8 が形成された正極板または負極板 7 は図 1F に示すように、
- 15 乾燥室 9 内に収容して加熱される。このとき乾燥室 9 の温度はゲル状溶液 5 中の溶媒の融点以上であって、ポリオレフィン系樹脂 1 の融点以下に設定される。ゲル状溶液 5 は、上記温度で加熱されることにより内部に含有される溶媒 3 が蒸発飛散するのに伴ってポリオレフィン系樹脂 1 の表面とその近傍に一部溶出したポリオレフィン系樹脂が析出する。これらが相互に結合して多孔質となり、多孔性
- 20 の絶縁層 8 を形成することができる。最後に、この電極板を所定の寸法に打ち抜き、または切断することにより、所定の電池用電極板となる。

上記工程を経て得られた電極板は、正極または負極が従来のセパレータに相当する絶縁層 8 と一体となっているため、極板面積を大きくすることができ、電池単位体積あたりの放電容量が向上する。

- 25 また、正極板または負極板と絶縁層との界面の接合性の向上により、電池特性が向上する。

なお、上記の実施形態では、ポリオレフィン系樹脂 1 としてポリエチレンを用いる場合を例示して説明したが、このポリオレフィン系樹脂 1 としてはポリエチレン以外の結晶性を有する、例えばポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリブテンなどを用いても、ゲル化可能な適当な溶媒 3 を選定することによって上述と同様の効果を得ることができる。

以下、本発明者らが試みた上記電極板の製造方法の実施例について説明する。

〔第 1 の実施例〕

ポリオレフィン系樹脂 1 として高密度ポリエチレン粉末と、溶媒 3 としてジクロロベンゼンとを混合し、これらの全体が 115℃に昇温するまで加熱してポリエチレンの表面のみが粘性を帯びた状態のゲル状溶液 5 を作製した。なお、使用した高密度ポリエチレンの物性は密度が 0.94 g/cm^3 で、分子量が 125000 である。上記ゲル状溶液 5 を 0℃に急冷した後、グラファイトを活物質とした負極板上に塗布した。この電極板を乾燥した後切断してリチウム二次電池用の負極板を得た。正極板は活物質に LiCoO_2 を用いた。

これらの電極板を用いて電池を作製したところ、通常のカレータを用いた電池よりも電池単位体積あたりの放電容量が向上し、高負荷特性にも優れた電池が得られた。

なお、以下に説明する各実施例は上記第 1 の実施例における一部のみを変更するものであるため、以下の各実施例の説明では、第 1 の実施例に対して変更した内容のみを列記することにする。

〔第 2 の実施例〕

溶媒 3 としてテトラリンを用い、この溶媒 3 とポリエチレン粉末との混合物を、これらの全体が 105℃に昇温するまで加熱した。

〔第 3 の実施例〕

溶媒 3 としてデカリンを用い、この溶媒 3 とポリエチレン粉末との混合物を、これらの全体が 110℃に昇温するまで加熱した。

〔第 4 の実施例〕

ポリオレフィン系樹脂 1 として、低密度ポリエチレン粉末を用い、この低密度ポリエチレンと溶媒 3 の混合物を、これらの全体が 90℃に昇温するまで加熱した。なお、使用した低密度ポリエチレンの物性は、密度が 0.92 g/cm^3 で、分子量が 115000 である。低密度のポリエチレンを用いれば比較的低温度の 90℃の加熱でゲル状溶液 5 が得られるので産業的に有利と思われる。

〔第 5 の実施例〕

ポリオレフィン系樹脂 1 として、ポリプロピレン粉末（融点 158～160℃）を用い、このポリプロピレン粉末と溶媒 3 の混合物を、これらの全体が 140℃に昇温するまで加熱した。

10 〔第 6 の実施例〕

ポリオレフィン系樹脂 1 として、ポリメチルペンテン粉末を用い、このポリメチルペンテン粉末と溶媒 3 の混合物を、これらの全体が 150℃に昇温するまで加熱した。

〔第 7 の実施例〕

15 ポリオレフィン系樹脂 1 として、ポリブテン粉末（融点 126～128℃）を用い、このポリブテン粉末と溶媒 3 の混合物を、これらの全体が 120℃に昇温するまで加熱した。

〔第 8 の実施例〕

20 上記ゲル状溶液 5 を LiCoO_2 を活物質とする正極板または負極板 7 に塗布した。

以上の各実施例により得られた電池用電極板を用いた非水電解液二次電池においても、所要の充放電サイクル寿命を確保でき、かつ良好な保存特性が得られると共に、放電容量が向上したことを確認することができた。またいずれの電池においても、ポリエチレン製のセパレータを用いた場合と比較して安価に作製することができる。

ところで、電池を装着した携帯電子機器が暖房機や加熱機あるいは火のそばに置かれていたような場合に、電池は異常な高温に曝されることになる。そんな

ときにも電池が破裂したり発火したりしないよう安全の確保が要求されており、その指針としてUL安全規格があり、厳しい安全条件が規定されている。「家庭用及び商用バッテリーに関するUL安全規格（UL2054）」に定められた環境テストの中に加熱テストがあり、電池を $150 \pm 2^{\circ}\text{C}$ の温度環境まで上昇させ、
5 この状態を10分間維持した後も電池に発火または爆発が生じないことと規定されている。このような電池は高温の環境下で比較的長時間にわたって放置された場合においても電池の安全が確保されるようにするには、前述した絶縁層8の耐熱性を向上させることが重要となる。

本発明の第2及び第3の各実施形態は、耐熱性の高い絶縁層を形成するため
10 に、第1の実施形態で示したポリオレフィン系樹脂に、フッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂を添加したもので、前記UL安全規格に定められた加熱テストをクリアする非水電解液二次電池を構成することができる。

以下、第2及び第3の各実施形態に係る電池用電極板の製造方法について説明する。尚、以下に示す第2及び第3の各実施形態では、製造方法の工程手順を
15 フローチャートとして示しているが、混合、加熱、冷却、乾燥等を実施するための構成は第1の実施形態において図1Aから図1Fまでに示した状態と共通する。

図2は、第2の実施形態に係る電池用電極板の製造工程を示すフローチャートである。まず、第1の工程（S1）において、ポリオレフィン系樹脂1を溶媒3に混合する。具体的にはポリオレフィン系樹脂1として、粉末状のポリエチレン、ポリプロピレン等、好ましくは繊維状の粉末を適用することができ、溶媒3
20 としてはトルエン、N-メチルピロリドン等を適用することができる。ここでは繊維状粉末のポリエチレンとN-メチルピロリドンとの組み合わせを適用した。この工程は第1の実施形態において図1Aに示した工程と共通する。

また、第2の工程（S2）において、粉末状のフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂に溶媒3を混合する。具体的にはフッ素系樹脂としてポリフッ化ビニリ
25 デン、溶媒3としてN-メチルピロリドンの組み合わせ、イミド系樹脂としてポリイミド、溶媒3としてアセトンの組み合わせを適用することができる。これら

の組み合わせにおける溶媒 3 は樹脂の一部あるいは全体を溶融させるものが好適であって、特にその種類を限定するものではない。ここではフッ素系樹脂としてポリフッ化ビニリデン、溶媒 3 として N-メチルピロリドンを用い、ポリフッ化ビニリデンの表面が N-メチルピロリドンにより溶融した状態の混合物に作製した。尚、ポリオレフィン系樹脂に対するフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂の添加割合は、ポリオレフィン系樹脂 1 の 5 % 以上、好ましくは 10 % 以上とする。また、第 1 及び第 2 の各工程（S 1、S 2）は、いずれが先でも平行した作業であってもよい。

次に、第 3 の工程（S 3）において、上記第 1 の工程によって作製されたポリオレフィン系樹脂 1 と溶媒 3 との混合物に、第 2 の工程によって作製されたフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂と溶媒 3 との混合物を添加して 2 種混合物を作製する。この 2 種混合物では、ポリエチレンは N-メチルピロリドンに溶融せず混合されただけの状態、ポリフッ化ビニリデンはその表面が溶融した状態で混合されている。

次に、第 4 の工程（S 4）において、前記 2 種混合物を、ポリオレフィン系樹脂 1 の融点以下であってポリオレフィン系樹脂 1 の一部又は全体が溶融する温度に加熱する。ここではポリオレフィン系樹脂 1 がポリエチレンであるので、140℃が最も好ましい温度である。この加熱によりポリエチレンはその一部又は全体が溶媒 3 中に溶けだし、その中に表面が溶融したポリフッ化ビニリデンが混合して、全体として粘度の高い溶液状にゲル化になったゲル状溶液 5 となる。

次に、第 5 の工程（S 5）において、ゲル状溶液を急激にほぼ 0℃の温度に低下するように冷却する。このようにゲル状溶液を急激に冷却した場合には、冷却時のポリエチレンゲル化状態を均一化して、常に同一品質を確実に維持したゲル状溶液を再現性良く得ることができ、実用化に際して生産性が向上すると共に、後述する乾燥工程などにおける温度設定が容易となる。

次に、第 6 の工程（S 6）において、ゲル状溶液を一旦常温とした後に、正極板または負極板 7 の両側表面上に加圧しながら所定の厚みに塗着する。

続いて、第 7 の工程（S 7）において、ゲル状溶液が塗布された正極板または負極板 7 を加熱する乾燥工程が実施される。このときの加熱温度はゲル状溶液中の溶媒の融点以上であって、ポリオレフィン系樹脂 1 の融点以下に設定される。正極板または負極板 7 が前記温度で加熱されることにより、ゲル状溶液 5 は内部に含有される溶媒 3 が蒸発飛散するのに伴ってポリオレフィン系樹脂 1 の表面とその近傍に一部溶出したポリオレフィン系樹脂 1 が析出する。これらが相互に結合して多孔質となり、多孔性の絶縁層に形成される。

この加熱により溶媒 3 が飛散してフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂を含むポリオレフィン系樹脂 1 が固体状態になった絶縁層 8 が正極板又は負極板 7 上に形成されるので、この電極板を所定の寸法に打ち抜き、または切断することにより、所定の電池用電極板が得られる。

上記工程を経て得られた電極板は正極または負極がセパレータに相当する絶縁層 8 と一体となっているため、極板面積を大きくすることができ、電池単位体積あたりの放電容量が向上する。また、正極板または負極板 7 と絶縁層 8 との界面の接合性の向上により、電池特性が向上する。

また、上記第 2 の実施形態により製造された電極板は、ポリオレフィン系樹脂 1 にフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂が添加されているので耐熱性が向上し、この電極板を用いて製作された電池が高温に曝されたときの安全性を確保することができる。即ち、少なくともその表面が溶融したポリオレフィン系樹脂 1 と、フッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂とは互いの溶融した部分で連結された状態となるので、電池が高温環境に曝され、その温度がポリオレフィン系樹脂 1 の溶融温度を越えてポリオレフィン系樹脂 1 が溶融する状態となっても溶融温度の高いフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂との連結により溶融に伴う流動が阻止され、絶縁層 8 が流動することによる内部短絡等が防止される。

尚、上記第 2 の実施形態においては、ポリオレフィン系樹脂 1 にフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂を添加するのに、各樹脂をそれぞれ溶媒 3 に混合した後各混合物を混ぜ合わせているが、各樹脂が粉末の状態では混合し、その混合物

を溶媒 3 に混ぜ合わせるようにしても、ポリオレフィン系樹脂 1 にフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂を添加したゲル状溶液 5 を作製することができる。

次に、本発明の第 3 の実施形態に係る電極板の製造方法について、図 3 に示すフローチャートを参照して説明する。尚、第 1 及び第 2 の実施形態と共通する工程については、その説明は概略にとどめる。

図 3 において、第 1 の工程（S 1 1）から第 3 の工程（S 1 4）までの手順は第 1 の実施形態の手順と同様である。まず、ポリオレフィン系樹脂 1 を溶媒 3 に混合し（S 1 1）、この混合物を加熱してポリオレフィン系樹脂 1 の一部又は全体が溶融するようにしてゲル状溶液 5 を作製する（S 1 2）。続いて、このゲル状溶液 5 を急激に冷却して品質の安定化を図る（S 1 3）。

次に、フッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂を溶媒 3 に混合する（S 1 4）。前述したように溶媒 3 はフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂の一部又は全体を溶融するものが適用され、フッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂は少なくともその表面が溶媒 3 に溶融した状態の混合物が得られる。

次いで、この混合物を前記ゲル状溶液 5 に添加混合してゲル状混合溶液を作製する（S 1 5）。ゲル状溶液 5 中では第 2 の工程における加熱によりポリオレフィン系 1 樹脂は、その一部または全体が溶媒 3 に溶融しており、一方、そこに添加されたフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂も、その一部または全体が溶媒 3 に溶融しているので、混合されたとき溶融部分で互いに連結された状態となったゲル状混合溶液が作製される。

次に、このゲル状混合溶液を正極板又は負極板 7 に所定の厚さになるように塗着し（S 1 6）、正極板又は負極板 7 を加熱する乾燥工程により塗着されたゲル状混合溶液から溶媒 3 を蒸発させて多孔質の絶縁層に形成する（S 1 7）。この加熱により溶媒 3 が飛散してフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂を含むポリオレフィン系樹脂 1 が固体状態になった絶縁層 8 が正極板又は負極板 7 上に形成されるので、この電極板を所定の寸法に打ち抜き、または切断することにより、所定の電池用電極板が得られる。

上記第3の実施形態により製造された電極板は、第2の実施形態の場合と同様にポリオレフィン系樹脂1にフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂が添加されているので耐熱性が向上し、この電極板を用いて製作された電池が高温に曝されたときの安全性を確保することができる。

5

産業上の利用可能性

本発明の電池用電極板の製造方法によれば、極板面積を大きくできることから、正極板または負極板と従来のセパレータに相当する絶縁層界面との接合を改良することが出来ることから、電池単位体積あたりの放電容量を向上及びサイクル特性等の電池特性を改善する上で有用である。

10

請 求 の 範 囲

1. ポリオレフィン系樹脂（１）に溶媒（３）を混合する工程と、

前記ポリオレフィン系樹脂と溶媒との混合物を、前記ポリオレフィン系樹脂

5 の一部あるいは全体が溶融する温度で加熱して、全体として粘度の高いゲル化したゲル状溶液（５）を作製する工程と、

前記ゲル状溶液を正極板または負極板（７）の表面に塗布して絶縁層（８）を形成する工程と、

10 前記絶縁層を形成した正極板または負極板を加熱する乾燥工程とを有していることを特徴とする電池用電極板の製造方法。

2. 所定の温度に加熱することによって作製したゲル状溶液（５）を、急激に冷却した後に、正極板または負極板（７）に塗布し、電極板と絶縁層（８）が一体化するようにした請求項 1 記載の電池用電極板の製造方法。

15

3. 乾燥工程における加熱温度を、ゲル状溶液（５）中の溶媒（３）の沸点以上で、かつポリオレフィン系樹脂（１）の融点以下に設定した請求項 1 記載の電池用電極板の製造方法。

20

4. 絶縁層（８）としてポリエチレンを用い、このポリエチレンを溶媒（３）と混合すると共にポリエチレンが十分に均一に溶解する温度に加熱してゲル状溶液（５）を作製するようにした請求項 1 記載の電池用電極板の製造方法。

25 5. 絶縁層（８）に用いるポリエチレンの形状が繊維状であることを特徴とする請求項 4 記載の電池用電極板の製造方法。

6. 請求項 1 記載の製造方法により作製された電池用電極板。

7. 請求項 6 記載の電池用電極板を備えた非水電解液二次電池。

8. ポリオレフィン系樹脂（1）を溶媒（3）に混合する工程と、

- 5 この混合物をポリオレフィン系樹脂の一部あるいは全体が溶融する温度に加熱して、全体として粘度の高いゲル状にしたゲル状溶液（5）に作製する工程と、
ポリオレフィン系樹脂単独状態からゲル状溶液に至る任意の段階において、
ポリオレフィン系樹脂にフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂を添加する工程と、
前記ゲル状溶液を正極板又は負極板（7）の表面に塗布する工程と、
10 ゲル状溶液が塗布された正極板又は負極板を加熱してゲル状溶液を正極板又は負極板の絶縁層（8）に形成する乾燥工程とを有することを特徴とする電池用電極板の製造方法。

9. 溶媒（3）に混合したフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂を、ポリ
15 オレフィン系樹脂（1）を溶媒に混合した混合物に添加する請求項 8 記載の電池用電極板の製造方法。

10. 溶媒（3）に混合したフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂を、ゲル
20 状溶液（5）に添加する請求項 8 記載の電池用電極板の製造方法。

11. ポリオレフィン系樹脂（1）にフッ素系樹脂及び／又はイミド系樹脂
を添加し、これを溶媒（3）に混合する請求項 8 記載の電池用電極板の製造方法。

12. 加熱することによって作製されたゲル状溶液（5）を急激に冷却し
25 た後に正極板または負極板（7）に塗布するようにした請求項 8 記載の電池用電極板の製造方法。

13. 乾燥工程における加熱温度を、ゲル状溶液（5）中の溶媒（3）の沸点以上で、かつポリオレフィン系樹脂（1）の融点以下に設定した請求項8記載の電池用電極板の製造方法。

5 14. ポリオレフィン系樹脂（1）としてポリエチレンを用いた請求項8記載の電池用電極板の製造方法。

15. ポリエチレンの形状が繊維状であることを特徴とする請求項14記載の電池用電極板の製造方法。

10

16. フッ素系樹脂としてポリフッ化ビニリデン樹脂を用いる請求項8記載の電池用電極板の製造方法。

15 17. イミド系樹脂としてポリイミド樹脂を用いる請求項8記載の電池用電極板の製造方法。

18. 請求項8記載の製造方法により作製された電池用電極板。

19. 請求項18記載の電池用電極板を備えた非水電解液二次電池。

要 約 書

電池用電極板の製造方法であって、ポリオレフィン系樹脂（１）に溶媒（３）を混合する工程と、前記ポリオレフィン系樹脂と溶媒との混合物を、ポリ
5 オレフィン系樹脂の一部あるいは全体が溶融する温度で加熱し、全体として粘度の高いゲル化したゲル状溶液（５）を作製する工程と、前記ゲル状溶液を正極板または負極板（７）の表面に塗布して絶縁層（８）を形成する工程と、絶縁層を形成した前記正極板または負極板を加熱する工程とを有している。

図 1 C

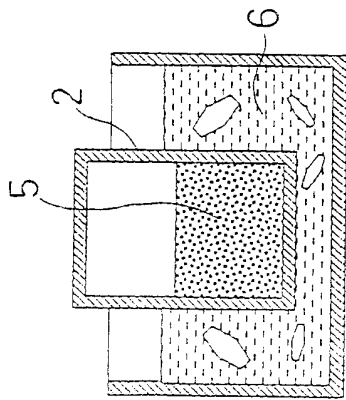


図 1 B

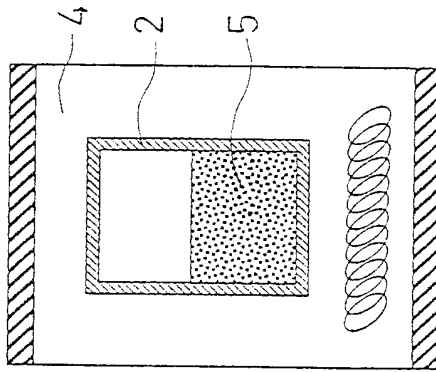
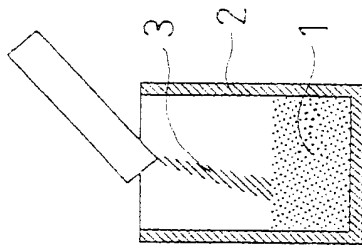


図 1 A



(f)

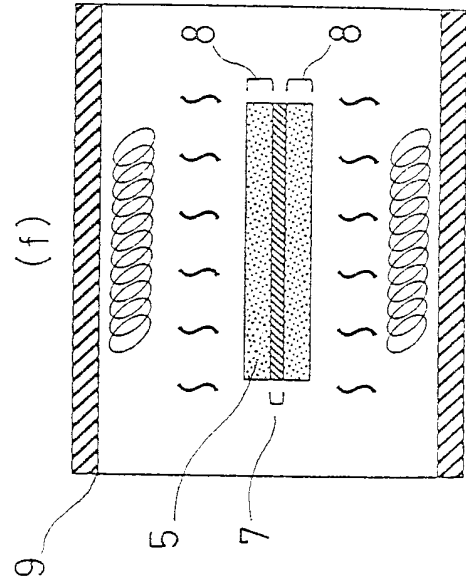


図 1 D

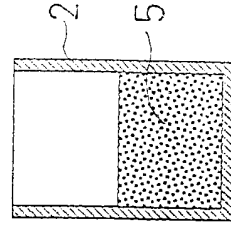


図 1 E

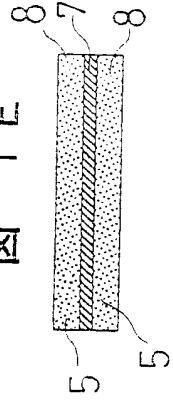


図 2

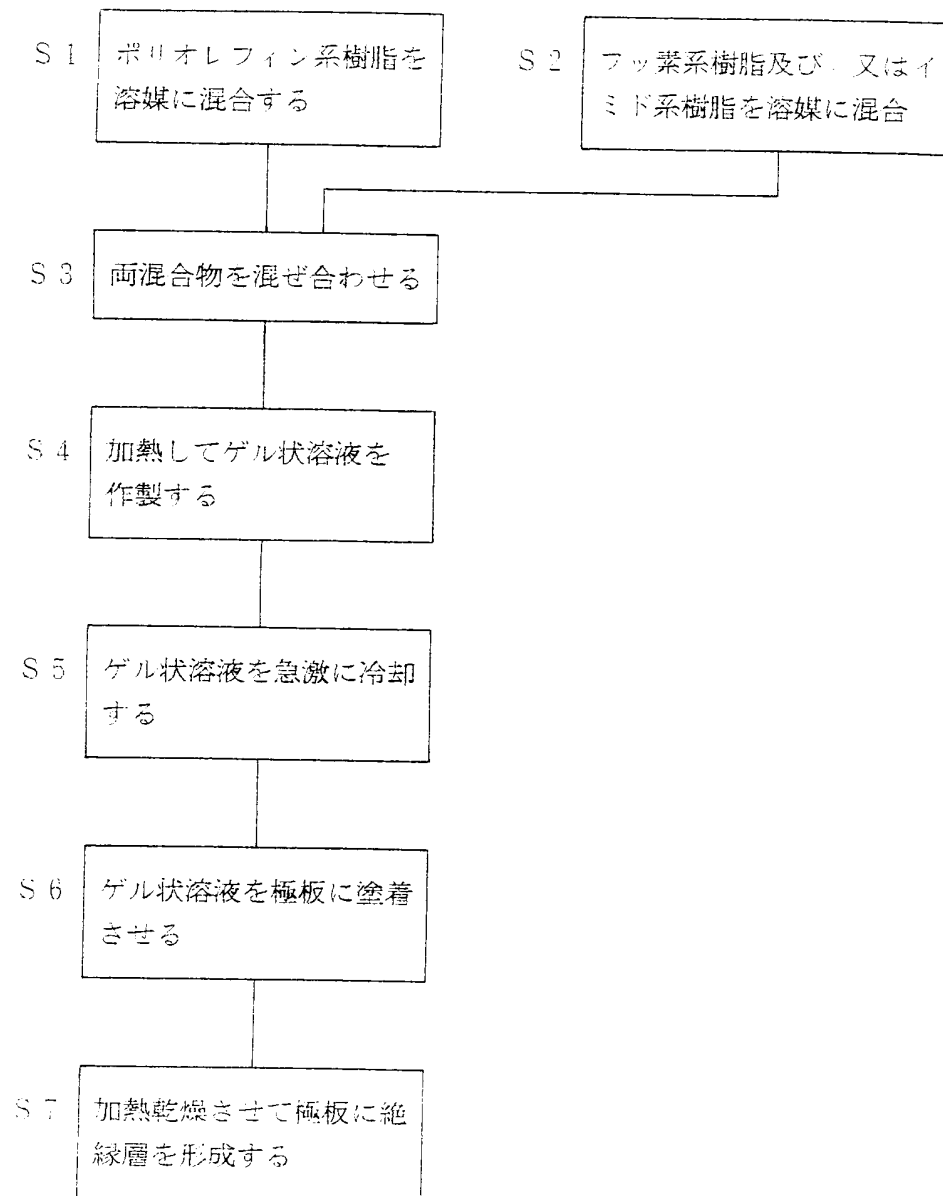


図 3

